JAPTO

(c) 2005 JPO & JAPIO. All rights reserved.

06500757 **Image available**

COMPOSITION FOR DYEING KERATINOUS FIBER CONTAINING CATIONIC DIRECT DYE AND THICKENING POLYMER

Pub. No.: 2000-086472 [JP 2000086472 A]

Published: March 28, 2000 (20000328)

Inventor: LANG GERARD

COTTERET JEAN

Applicant: L'OREAL SA

Application No.: 11-196815 [JP 99196815]

Filed: July 09, 1999 (19990709)

Priority: 9808835 [FR 988835], FR (France), July 09, 1998 (19980709)

International Class: A61K-007/13; C09B-067/42

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition capable of applying stronger coloration with scarcely any selectivity and useful for dyeing karatinous fibers such as human hair by including a specific direct dye and a specified thickening polymer in a medium.

SOLUTION: This composition is obtained by including (B) a cationic direct dye selected from a compound represented by formula I (D is N or the like; R1 and R2 are each H or the like; R3 and R3' are each cyano or the like; X- is an anion such as a chloride; A is a structure represented by formula II [R4 is an (OH-substituted) 1-4C alkyl or the like] or the like, with the proviso that R1 and R2 are not simultaneously H when D is CH; A is formula II or the like; R3 is other than an alkoxy), a compound represented by formula III [R6 is a 1-4C alkyl or the like; R7 is H or the like; R8 and R9 are each a halogen or the like such as F; B is a structure represented by formula IV (R10 is a 1-4C alkyl) or the like] or the like and (C) a thickening polymer selected from a nonionic amphiphilic polymer containing a unit having an aliphatic chain and a hydrophilic unit, an anionic amphiphilic polymer containing a unit having an aliphatic chain and a hydrophilic unit or the like in (A) a medium.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

Citation 3

(19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特期2000-86472 (P2000-86472A)

(43)公開日 平成12年3月28日(2000.3.28)

(51) Int.Cl.7

識別配号

FΙ

テーマコート*(参考)

A61K 7/13 C09B 67/42 A61K 7/13

C09B 67/42

В Α

審査請求 有 簡求項の数50 OL (全 61 頁)

(21)出願番号

特願平11-196815

(22)出顧日

平成11年7月9日(1999.7.9)

(31) 優先権主張番号 9808835

(32)優先日

平成10年7月9日(1998.7.9)

(33)優先権主張国

フランス (FR)

(71)出顧人 391023932

ロレアル

LOREAL

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

(72)発明者 ジェラール ラン

フランス国 95390 サン ブリ、リュ

エール. トマ 51ペー

(72)発明者 ジャン コトレ

フランス国 78480 ヴェルヌイユ シュ ・ール セーヌ・リュ デュ プレ ルース

ラン 13

(74)代理人 100109726

弁理士 園田 吉隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 カチオン性直接染料と増粘ポリマーを含有するケラチン繊維の染色用組成物

(57)【要約】

【課題】 均一な染色性と、優れた耐性を有する染色用 組成物を提供する。

【解決手段】 染色に適した媒体中に、少なくとも1種 の所定の化学式のカチオン性直接染料を含有してなるケ ラチン繊維の染色用組成物において、少なくとも1種の 特定の増粘ポリマーを含有せしめ、これをケラチン繊維 に塗布する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 染色に適した媒体中に:

(i) a)次の式(I):

【化1】

$$A - D = D - \begin{cases} R_{1}^{3} \\ R_{2} \end{cases}$$
 (I)

{上式(I)中、

Dは、窒素原子又は-CH基を表し、

R₁ 及びR₂ は、同一でも異なっていてもよく、水素原

子;一又は複数のC1-C4アルキル基で置換されてい てもよく、窒素又は酸素を含有していてもよい複素環 を、ベンゼン環の炭素原子と共に形成するか、もしくは -CN、-OH又は-NHz 基で置換され得るCı-C4ア ルキル基;4'-アミノフェニル基を表し、

R3及びR'3は、同一でも異なっていてもよく、水素 原子、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハ ロゲン原子、シアノ基、又はC₁-C₄アルキル、C₁-C4アルコキシ又はアセチルオキシ基を表し、

X-は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びア セタートから選択されるアニオンを表し、

Aは、次の式で示される構造A1ないしA19: 【化2】

【化3】

【化5】

[上式中、R4はヒドロキシル基で置換され得るC1-C4 アルキル基を表し、R5 はC1-C4 アルコキシ基 を表す] から選択される基を表し、

但し、Dが-CHを表し、AがA4又はA13を表し、 R3 がアルコキシ基以外のものである場合、R1及びR 2 は同時には水素原子ではない)の化合物;

b)次の式(11):

【化6】

$$B-N=N$$

$$X$$

$$R_{8}$$

$$R_{7}$$

$$R_{7}$$

$$R_{9}$$

$$R_{1}$$

$$R_{2}$$

$$R_{3}$$

$$R_{4}$$

$$R_{5}$$

$$R_{7}$$

(上式(11)中、

【化8】

[上式中、Rio はCi-C4アルキル基を表し、R 11 及びR12 は、同一でも異なっていてもよく、水素 原子又は C 1-C 4 アルキル基を表す] から選択される

基を表す〉の化合物; c)次の式(III)及び(III'): 【化9】

B6

R6は、水素原子又はC1-C4アルキル基を表し、 R7は、C1-C4アルキル基で置換されていてもよ

く、窒素及び/又は酸素を含有していてもよい複素環

ル基、アミノ基又は-CN基で置換され得るアルキル

基、又は水素原子を表し、

N基を表し、

【化7】

を、R6と共に形成するか、もしくは4'-アミノフェニ

R8及びR9は、同一でも異なっていてもよく、水素原

子、臭素、塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子、

C1-C1アルキル又はC1-C1アルコキシ基又は-C

X-は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びア

セタートから選択されるアニオンを表し、 Bは、次の式で示される構造B1ないしB6:

В3

$$E-D_{1}=D_{2}-(N)_{m}$$

$$X = R_{15}$$

(III)

 $E-D_1=D_2$ X R_{17} R_{16} (III')

素原子又はC1-C4アルキル基を表し、

(上式(111)及び(111')中、

R₁₃ は、水素原子、C₁-C₄アルコキシ基、臭素、 塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子、又はアミノ 基を表し、

R14 は、一又は複数の C_1 - C_4 アルキル基で置換されていてもよく、及び/又は酸素を含有していてもよい複素環を、ベンゼン環の炭素原子と共に形成するか、もしくは C_1 - C_4 アルキル基、又は水素原子を表し、 R_{15} は、水素原子、もしくは臭素、塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子を表し、

R16 及びR17 は、同一でも異なっていてもよく、水

又は-C H基を表し、m=0又は1であり、R 13 が未置換アミノ基である場合、D 1 及びD 2 は、同時に-C H基を表し、またm=0であると理解され、X 1 は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びア

D₁ 及びD₂ は同一でも異なっていてもよく、窒素原子

セタートから選択されるアニオンを表し、 Eは、次の式で示される構造 E 1 ないし E 8 : 【化 1 0】

【化11】

[上式中、R'はC₁-C₄アルキル基を表す] から選択 40 される基を表し、

m=0で、 D_1 が窒素原子を表す場合、Eは次の式で示される構造E9:

【化12】

[上式中、R は C 1 - C 1 アルキル基を表す] の基を表すこともできる} の化合物;

d)次の式(IV):

 $G - N = N - J \qquad (I V)$

{上式(IV)中、符合Gは次の構造G1ないしG3:【化13】

$$R_{19}$$
 R_{19}
 R_{18}
 R_{21}
 R_{21}
 R_{21}
 R_{18}
 R_{18}
 R_{21}
 R_{18}
 R_{21}
 R_{18}
 R_{21}
 R_{22}
 R_{23}
 R_{24}
 R_{25}
 R_{24}
 R_{25}
 R_{25}

[上記構造G1ないしG3中、

R₁₈ は、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選択され るハロゲン原子又はC1-C4アルキル基で置換され得 るフェニル基又はCı-Cょアルキル基を示し:R19 は、Cı-Cィアルキル基又はフェニル基を示し;R 20 とR21 は、同一でも異なっていてもよく、C1-C4アルキル基、フェニル基を表すか、又は構造G1の 場合には、共同して一又は複数のC1-C4アルキル、 C1-C4アルコキシもしくはNO2基で置換されたべ ンゼン環を形成し、構造G2の場合は、共同して一又は 複数のC₁-C₄アルキル、C₁-C₄アルコキシもしく はNO2 基で置換されていてもよいベンゼン環を形成 し;R20 はまた水素原子を示し得るものであり:2 は、酸素もしくは硫黄原子又は-NR19 基を示し;M は、-CH、-CR(RはCı-C4アルキルを示す)又は-NR22 (X-)r基を表し;Kは、-CH、-CR(Rは C₁-C₄アルキルを示す)又は-NR₂₂ (X⁻),基を 表し;Pは、-CH、-CR(RはCı-C4 アルキルを示 す)又は-NR22 (X-)r 基を表し;rは0又は1であ り;R22 はO-原子、C1-C4アルコキシ基又はC 1-C4アルキル基を表し; R23 とR24 は、同一で も異なっていてもよく、水素原子、塩素、臭素、ヨウ素 及びフッ素から選択されるハロゲン原子、C1-C4ア ルキルもしくは C1-C4 アルコキシ基又は-NO2 基を 表し;X-は、好ましくは塩化物、ヨウ化物、メチルス 40 ルファート、エチルスルファート、アセタート及びペル クロラートから選択されるアニオンを表し;R22 がO - を示す場合、rはOであり;K又はP又はMがC:-C4の-N-アルキルX-を示す場合、R23 又はR24 は水素原子以外であり; K が - N R 22 (X ⁻) r である 場合、M=P=-CH、-CRであり;Mが-NR22 (X -) r である場合、K=P=-CH、-CRであり:Pが-NR22 (X-)r である場合、K=Mで-CH又は-CR を示し: Zが硫黄原子を示し、R21 がC1-C4アル キルを示す場合、R20 は水素原子以外であり;Zが-

N R 22 を示し、R 19 がC 1 - C 4 アルキルを示す場合、G 2 の R 18 、 R 20 又は R 21 基の少なくとも 1 つは C 1 - C 4 アルキル基以外である] から選択される基を表し:符合 J は:

- (a)次の構造J::

[構造 J 1 において、R 25 は、水素原子、塩素、臭 素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハロゲン原子、C 1-C4アルキルもしくはC1-C4アルコキシ基、-O H基、-NO2、-NHR28、-NR29 R30、-NH CO(C1-C4)アルキルを表すか、又はR26 と共 に、窒素、酸素及び硫黄から選択される一又は複数のへ テロ原子を含有するか又は含有していない5-又は6員 環を形成し; R 26 は、水素原子、塩素、臭素、ヨウ素 及びフッ素から選択されるハロゲン原子、C₁-C₄ア ルキルもしくはС1-C4アルコキシ基を表すか、又は R27 又はR28 と共に、窒素、酸素及び硫黄から選択 される一又は複数のヘテロ原子を含有するか又は含有し ていない5-又は6員環を形成し;R27 は、水素原 子、-OH基、-NHR28 基、又は-NR29 R30 基 を表し; R28 は、水素原子、C1-C4アルキル基、 C1-C4モノヒドロキシアルキル基、C2-C4ポリヒ ドロキシアルキル基又はフェニル基を表し;R29 とR 30 は、同一でも異なっていてもよく、C1-C4アル キル基、C1-C4モノヒドロキシアルキル基又はC2-C4 ポリヒドロキシアルキル基を表す] の基: - (b)-又は複数のC1-C4アルキル、アミノ又は フェニル基で置換可能で、他のヘテロ原子及び/又はカ ルボニル基を含有し得る、5-又は6員の窒素性複素環 基、特に次の構造」2:

【化15】

 R_{s}

[構造]2において、

R31 とR32 は、同一でも異なっていてもよく、水素 原子、C1-C4アルキル基又はフェニル基を表し;Y は-CO-基又は次の式:

【化16】

の基を示し、

n = 0 又は 1 であり、n が 1 である場合、U は-C O -基

を示す]の基を表す}の化合物、から選択される少なくとも1つの化合物であるカチオン性直接染料を含有する染色用組成物において、(i i) (i i) ー脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位と少なくとも1つの親水性単位を含有する非イオン性の両親媒性ポリマー;(i i)2ー脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位と少なくとも1つの親水性単位を含有するアニオン性の両親媒性ポリマー;(i i)3ー脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位と少なくとも1つの親水性単位を含有するカチオン性の両親媒性ポリマー;からなる群から選択される少なくとも1つの増粘ポリマー、をさらに含有してなることを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維を染色するための

10

【請求項2】 式(I)のカチオン性直接染料が、次に示す構造(I1)ないし(I54):

【化17】

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
N+\\
CH_3
\end{array}$$

$$NH-CH_3 \quad CI \quad (I1)$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
N+ \\
CH_2
\end{array}$$

$$CH_3 CI CI CI2)$$

【化18】

$$H_3C-N+$$
 $CH=CH CH_3$
 CH_3
 CH_3
 CH_3

40

【化19】

$$HO-H_4C_2-N_+$$
 CH CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

【化20】

$$H_3C-N+$$
 $CH=CH$
 CH_3
 CH_3
 CI
 CH_3

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CI \qquad (I8)$$

【化21】

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3

【化22】

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ N - N + \\ N - N = N \end{array}$$

$$\begin{array}{c} N + \\ N - N + \\ N - N = N \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CI \\ (110) \\ CH_3 \end{array}$$

【化23】

 CH_3 N+ N=N C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5

$$C_{2}H_{4}$$
-CN C_{1} (I13)

【化24】

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

【化25】

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
N+\\
N=N-\\
CH_3
\end{array}$$
CI (115)

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
N+\\
CH_3
\end{array}$$

$$N=N-$$

$$NH_2 \qquad CI \qquad (116)$$

【化26】

$$H_3C$$
 $N+-N$
 $N=N$
 C_2H_5
 C_1
 C_2H_5

$$N = N$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

【化27】

$$\begin{array}{c|c}
 & \text{CH}_3 \\
 & \text{N} \\
 & \text{N} \\
 & \text{CH}_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & \text{CI} \\
 & \text{CI}_2 \\
 & \text{CI}_3
\end{array}$$
(119)

【化28】

$$CH_3$$
 N
 $N=N$
 CH_2
 CH_2 - CH_2 - CH_3
 (121)

【化29】

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
N+ \\
CH_2-CH_2-CN
\end{array}$$
(122)

【化30】

$$\begin{array}{c|c} & CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \qquad CI \qquad (I24)$$

【化31】

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
N+ \\
N=N-
\end{array}$$

$$NH_2 \qquad CI \qquad (126)$$

【化32】

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
N+ \\
N=N-
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2-CH_2-CN \\
CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2-CH_2-CN \\
CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & O-CH_3 \\
\hline
N+ & \\
CH_3 & O-CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CI & (128)
\end{array}$$

【化33】

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

【化34】

$$H_3C-N+$$
 $N=N CH_3$
 CH_3
(130)

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
N+ \\
CH_3
\end{array}$$
 $\begin{array}{c}
NH_2 \\
CH_3
\end{array}$
 $\begin{array}{c}
CI \\
CH_3
\end{array}$

【化35】

 $N = N - NH_2 \qquad CI \qquad (132)$ $CH_3 \qquad CH_3$

$$N = N - CH_3 \qquad CI \qquad (133)$$

$$CH_3 \qquad CI$$

【化36】

【化37】

$$H_3C-O$$
 $N=N+$
 $N=N+$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3

$$N = N - CH_3$$

$$CH_3$$

$$CI$$

$$CI$$

$$CI$$

$$CI$$

【化38】

$$H_3C-O$$
 $N=N+$
 $N=N$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

【化39】

21
$$H_3C$$
 $N=N$ CH_3 CI $(I39)$ CH_3

[{
$$K40$$
}]

S

N=N-

N=N-

CH₃

CI (140)

CH₃

CH₃

CH₃

CI (141)

【化41】

$$H_3C$$
 $N+$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

$$\begin{array}{c|cccc}
CH_3 \\
N \\
N+ \\
CH_3
\end{array}$$

$$NH CI (143)$$

[(E42]
$$CH_3$$
 $N+$ $N=N CH_3$ CH_3 CH

【化44】

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
N+\\
N=N-\\
CH_3
\end{array}$$

$$CH_3SO_4 \qquad (148)$$

【化45】

【化46】

$$S$$
 $N+$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3

【化47】

【化48】

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
 & N+ \\
 & N=N \\
 & CH_2-CH_2-CN \\
 & CH_3
\end{array}$$
CH (154)

に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求 項1に記載の組成物。

【請求項3】 カチオン性直接染料が、構造(11)、

(I 2)、(I 1 4)及び(I 3 1)に相当するものであるこ H₃C、 とを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項4】 式(11)のカチオン性直接染料が、次に

26

示す構造(III)ないし(II9):

【化49】

$$H_3C$$
 $N+-S$
 $N=N-CH_3$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

【化50】

【化51】

$$H_3C$$
 $N+$
 $N=N CH_3$
 CH_3
 CH

【化52】

$$H_3C$$
 $N+$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

【化53】

【化54】

$$H_{2}N$$
 S
 $N=N$
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{3}
 $CH_{3}SO_{4}$ (II9)

に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求 20 に示す構造(III1)ないし(III18): 項1に記載の組成物。 【化55】

【請求項5】 式(III)のカチオン性直接染料が、次

【化56】

$$H_3C$$
 $N+CH=N-N-CH_3$
 $CH=N-N-CH_3$
 $CH=N-N-CH_3$
 $CH=N-N-CH_3$

$$H_3C$$
 O
 $CH=N-N$
 CH_3
 $CH=N-N$
 $CH=N$
 $CH=$

【化57】

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$
 CH_3SO_4 (III4)

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$
 CH_3
 CI
(III5)

25

$$H_3C-N+$$
 CH_3
 CH_3

【化59】

【化58】

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$
 CH_3
 CI (III8)

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N CH_3$
 CI (III9)

【化60】

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ &$$

$$CH_3SO_4 \qquad (III11)$$

$$CH_3SO_4 \qquad (III11)$$

【化61】

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N CH_3$
 CH_3SO_4 (III13)

【化62】

【化63】

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N CI$ (III17)

【化64】

$$CI$$
 $N=N$
 $N+$
 CH_3
 CI
 CI
 $(III18)$

に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求 項1に記載の組成物。

【請求項6】 式(III)のカチオン性直接染料が、構造(III3)、(III5)及び(III3)に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求項5に記載

の組成物。

【請求項7】 式(III')のカチオン性直接染料が、 次に示す構造(III'1)ないし(III'3): 【化65】

50

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ N \\ CH_3 \\ CH_3 \\ \end{array}$$

に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求 項1に記載の組成物。

33

【請求項8】 式(IV)のカチオン性直接染料が、次に 示す構造(IV): ないし(IV)77 :

$$N+N=N-N$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$(IV)_4$$

【化69】

(IV)₅

 $(IV)_6$

【化68】

 $(IV)_4$

$$H_3C$$
 $N+$
 $N=N$
 CH_2CH_2OH
 CH_2CH_2OH
 CH_2CH_2OH

$$H_3C \xrightarrow{N+} N = N \xrightarrow{C_2H_5} (IV)_8$$

【化71】

[
$$\{1272\}$$
]
 $N+N=N-N$
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

$$N+$$
 $N=N$
 CH_2CH_2OH
 CH_2CH_2OH
 CH_2CH_2OH

$$N+N=N-N+2$$

$$(IV)_{13}$$

$$H_3C$$
 $N=N$
 $N=N$
 $N=N$
 $N=N$
 $N=N$
 $N=N$
 $N=N$

【化74】

$$H_3C \longrightarrow N = N \longrightarrow N < CH_3$$

$$CH_3 \qquad (IV)_{15}$$

$$V_{N+}$$
 $V_{N}=V_{N+}$
 V_{N+}
 V_{N

(IV)₁₇

37

【化77】

[
$$\{l, 7, 6\}$$
]

 CH_3
 $N+COCH_3$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ &$$

$$\begin{array}{c|c} H_3C \\ \hline \\ N+ \\ O \end{array} N=N - \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \qquad (IV)_{20}$$

$$N+$$
 $N=N$
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

[
$$\{\text{K7 8}\}\$$

$$\begin{array}{c|c} CI & H_3C \\ \hline N+ & N=N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \qquad (IV)_{23}$$

【化79】

CH₃
N+N=N-N-N-H
(IV)₂₄

$$N=N - CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

[(£80])
$$N=N - CH_2CH_2OH CH_2CH_2OH CH_2CH_2OH$$

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & \\ \downarrow \\ & &$$

[{
$$\pm 8.1$$
}

N+

N=N-

NH₂

CH₃SO₄-

(IV)₂₈

[(
$$\pm$$
8 2)]

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ N+ \\ N=N \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ N+ \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3SO_4 \end{array} - N \begin{array}{c} CH_2CH_2OH \\ CH_2CH_2OH \\ \end{array}$$
 (IV)₃₀

[化83]

$$\begin{array}{c} CH_{3} \\ N+ \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3}SO_{4}^{-} \end{array} \qquad (IV)_{32}$$

【化84】

$$\begin{array}{c|c} CI & CH_3 \\ \hline \\ CH_3 & CH_3 \\ \hline \\ CH_3 SO_4^- \end{array}$$

【化85】

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ &$$

$$\begin{array}{c|c} H_3C & & CH_3 \\ \hline N+ & N=N & CH_3 \\ \hline CH_3 & & CH_3SO_4^- \end{array} \tag{(IV)}_{35}$$

【化86】

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ &$$

$$N=N - CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3 SO_4$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

【化87】

$$N=N$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

· (IV)₃₈

$$\begin{array}{c|c} & H_3C \\ \hline & N=N \\ \hline & C_2H_5SO_4 \\ \hline & C_2H_5\end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ \end{array}$$

$$(IV)_{39}$$

【化88】

$$\begin{array}{c|c} CI & CH_3 \\ \hline N+ CH_3SO_4 & CH_3 \end{array}$$

N=N-N-H (IV)₄₁

【化89】

$$N=N \xrightarrow{N+CCH_3} C_2H_5SO_4$$

$$C_2H_5$$

$$C_2H_5$$

$$C_2H_5$$

$$C_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$N = N$$

$$N = N$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

【化90】

(24)

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & (IV)_{44} \\ \hline \\ OCH_3 & O\\ CH_3SO_4 & C_6H_5 \end{array}$$

[(
$$\pm 92$$
]

CH₃

N+

N=N

CH₃

CH₃

CH₃

(IV)₄₇

$$\begin{array}{c|c}
S & CH_3 \\
N+N=N-NH_2 & (IV)_{49}
\end{array}$$

$$H_3C$$
 $N+$
 $N=N$
 CIO_4
 OH
 OH
 $(IV)_{50}$

【化94】

【化93】

(IV)₅₁

(IV)₅₂

(IV)₅₃

(IV)₅₄

(IV)₆₅

(IV)₅₆

(IV)₅₈

(IV)₅₇

(IV)₅₉

【化98】

【化99】

(iV)₆₀

【化101】

V)₆₂

(IV)₆₁

(IV)₆₃

(IV)₆₄

【化102】

$$H_3C$$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3

(IV)₆₅

(IV)₆₈

【化103】

40

(IV)₆₇

52

(IV)₆₈

【化104】

(IV)₆₉

(IV)₇₀

(IV)₇₁ 30

$$N = N - NH_2$$

(IV)₇₂

(IV)₇₃

【化107】

(IV)₇₅

【化108】

(IV)₇₇

に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求 項1に記載の組成物。

【請求項9】 式(I)、(III)、(III)、(III) 又は(IV)のカチオン性直接染料が、組成物の全重量に 対して0.001~10重量%であることを特徴とする 請求項1ないし8のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項10】 式(I)、(II)、(III)、(II I')又は(IV)のカチオン性直接染料が、組成物の全重量に対して0.005~5重量%であることを特徴とする請求項9に記載の組成物。

【請求項11】 脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位と少なくとも1つの親水性単位を含有する非イオン性の両親媒性増粘ポリマー(ii)が、少なくとも1つの脂肪鎖を有する基で変性されたセルロース類であることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項12】 前記ポリマーが、アルキル又はアラルキル又はアルキルアリール基又はそれらの混合物で変性されたヒドロキシエチルセルロースであることを特徴とする請求項11に記載の組成物。

【請求項13】 アルキル、アラルキルアルキル又はアルキルアリール基において、アルキル基がC8-C22

鎖であることを特徴とする請求項12に記載の組成物。

【請求項14】 ヒドロキシエチルセルロースが少なくとも1つのC16 アルキル基を含有する基で変性されたものであることを特徴とする請求項11ないし13のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項15】 前記ポリマーが、少なくとも1つのポリアルキレングリコールアルキルフェニルエーテル基を含有する基で変性されたヒドロキシエチルセルロースであることを特徴とする請求項11に記載の組成物。

【請求項16】 ヒドロキシエチルセルロースが、少なくとも1つのポリエチレングリコール(15)ノニルフェニルエーテルを含有する基で変性されたものであることを特徴とする請求項15に記載の組成物。

【請求項17】 脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位と少なくとも1つの親水性単位を含有する非イオン性の両親媒性増粘ポリマー(ii)が、少なくとも1つのC8ーC30 アルキル又はアルケニル基を含有するポリウレタンエーテルであることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項18】 アニオン性の両親媒性増粘ポリマー (ii)において、親水性単位が不飽和のエチレン性アニオンモノマーからなり、脂肪鎖を有する単位が脂肪鎖を

有するアリルエーテルであることを特徴とする請求項1 ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項19】 不飽和のエチレン性アニオンモノマーが、ビニルカルボン酸であることを特徴とする請求項18に記載の組成物。

【請求項20】 不飽和のエチレン性アニオンモノマーが、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの混合物であることを特徴とする請求項19に記載の組成物。

【請求項21】 脂肪鎖を有するアリルエーテル単位が 次の式(V):

 $CH_2 = CR'CH_2OB_nR \qquad (V)$

[上式(V)中、R'はH又はCH3を示し、Bはエチレンオキシ基を示し、nは0又は $1\sim100$ の範囲の整数であり、Rは8 ~30 の炭素原子を有するアルキル及びシクロアルキル基から選択される炭化水素ベース基を示す]のモノマーに相当するものであることを特徴とする請求項18ないし20のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項22】 式(V)において、炭化水素ベース基がアルキルであり、 $10\sim24$ の炭素原子を有するものであることを特徴とする請求項21に記載の組成物。

【請求項23】 式(V)において、R'が水素を示し、nが10であり、Rがステアリル基を示すことを特徴とする請求項21又は22に記載の組成物。

【請求項24】 アニオン性の両親媒性ポリマーが、20~60重量%のアクリル酸及び/又はメタクリル酸、5~60重量%の低級(メタ)アクリル酸アルキル、2~50重量%の式(V)の脂肪鎖を有するアリルエーテル及び0~1重量%の架橋剤から乳化重合により形成されるものであることを特徴とする請求項18ないし23のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項25】 前記ポリマーが、40重量%のメタクリル酸、50重量%のアクリル酸エチル及び10重量%のポリエチレングリコール(10EO)ステアリルエーテル(ステアレス-10)を含有する架橋ポリマーであることを特徴とする請求項24に記載の組成物。

【請求項26】 アニオン性の両親媒性増粘ポリマー (i i)において、親水性単位が不飽和のオレフィン性カルボン酸からなり、脂肪鎖を有する単位が不飽和カルボン酸の(C10-C30)アルキルエステルであることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の 40組成物。

【請求項27】 親水性単位が次の式(VI):

[(
$$E 1 0 9$$
] $CH_2 = C - C - OH$ (VI)

[上式(VI)中、 R^1 はH又は CH_3 又は C_2H_5 を示す] のモノマーに相当するものであることを特徴とする 請求項26 に記載の組成物。

【請求項28】 前記モノマーが、アクリル酸、メタク 50

リル酸又はそれらの混合物であることを特徴とする請求 項27に記載の組成物。

56

【請求項29】 脂肪鎖を有する単位が、次の式(VII):

[(£1 1 0)]
$$CH_{2} = C - C - CR^{2} \qquad (VII)$$

$$R^{1} = 0$$

[上式(VII)中、 R^1 がH又は CH_3 又は C_2H_5 を示し、 R^2 が C_{10} - C_{30} アルキル基を示す]のモノマーに相当するエステルであることを特徴とする請求項26に記載の組成物。

【請求項30】 式(VII)において、R^IがH又はC H₃を示すことを特徴とする請求項29に記載の組成 物。

【請求項31】 式(VII)において、 R^2 が C_{12} - C_{22} アルキル基を示すことを特徴とする請求項29又は30に記載の組成物。

【請求項32】 アニオン性の両親媒性ポリマーが架橋 していることを特徴とする請求項26ないし31のいず れか1項に記載の組成物。

【請求項33】 アニオン性の両親媒性ポリマーが、次の式(VII):

[
$$\{E \ 1 \ 1 \ 1\}$$
] $CH_2 = C - C - CR^2$ (VIII)

[上式(VII)中、R'がH又はCH3を示し、R²が12~22の炭素原子を有するアルキル基を示す]のエステル、アクリル酸及び架橋剤を本質的に含むモノマー混合物から生成されたポリマーであることを特徴とする請求項26ないし32のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項34】 アニオン性の両親媒性ポリマーがアクリル酸とメタクリル酸ラウリルのポリマーであることを特徴とする請求項26ないし33のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項35】 増粘ポリマー(ii)が、組成物の全重量に対して0.01~10重量%であることを特徴とする請求項1ないし34のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項36】 増粘ポリマー(i i)が、組成物の全重量に対して0.1~5重量%であることを特徴とする請求項35に記載の組成物。

【請求項37】 染色に適した媒体(又は支持体)が、水、又は、水と少なくとも1種の有機溶媒との混合物からなることを特徴とする請求項1ないし36のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項38】 pHが2~11、好ましくは5~10 であることを特徴とする請求項1ないし37のいずれか 1項に記載の組成物。

【請求項39】 酸化染色のためのものであり、パラ-

フェニレンジアミン類、ビス(フェニル)アルキレンジアミン類、パラ-アミノフェノール類、オルト-アミノフェノール類及び複素環ベースから選択される一又は複数の酸化ベースを含有していることを特徴とする請求項 I ないし38のいずれか I 項に記載の組成物。

【請求項40】 酸化ベースが、染色用組成物の全重量に対して0.0005~12重量%であることを特徴とする請求項39に記載の組成物。

【請求項41】 酸化ベースが、染色用組成物の全重量に対して0.005~6重量%であることを特徴とする請求項40に記載の組成物。

【請求項42】 メタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類及び複素環カップラー類から選択される一又は複数のカップラーを含有していることを特徴とする請求項39ないし41のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項43】 カップラーが、染色用組成物の全重量に対して0.0001~10重量%であることを特徴とする請求項42に記載の組成物。

【請求項44】 カップラーが、染色用組成物の全重量 20 に対して0.005~5重量%であることを特徴とする 請求項43に記載の組成物。

【請求項45】 艶出し直接染色又は酸化染色のためのものであり、少なくとも1つの酸化剤を含有していることを特徴とする請求項1ないし44のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項46】 請求項1ないし45のいずれか1項に 記載の染色用組成物の少なくとも1つを所望の色調が発 色するのに十分な時間、繊維に適用し、ついで繊維をす すぎ、場合によってはシャンプーで洗浄し、再度すすい で乾燥させることを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチ ン繊維の染色方法。

【請求項47】 請求項1ないし45のいずれか1項に記載の染色用組成物の少なくとも1つを、所望の色調が発色するのに十分な時間、繊維に適用し、最終のすすぎを行わないことを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の染色方法。

【請求項48】 請求項1ないし45のいずれか1項に記載の組成物に含まれる少なくとも1つのカチオン性直接染料(i)と少なくとも1つの酸化ベースを染色に適し 40 た媒体中に含有する組成物(A1)と、染色に適した媒体中に少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B1)とを別々に保管し、使用時にそれらを混合することからなる第1工程を含み、該混合物をケラチン繊維に適用する方法において、請求項1ないし45のいずれか1項に記載の組成物に含まれる増粘ポリマー(ii)が組成物(A1)又は組成物(B1)のいずれかに含有されていることを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の染色方

【請求項49】 請求項1ないし45のいずれか1項に 50

記載の組成物に含まれる少なくとも1つのカチオン性直接染料(i)を染色に適した媒体中に含有する組成物(A2)と、染色に適した媒体中に少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B2)とを別々に保管し、使用時にそれらを混合することからなる第1工程を含み、該混合物をケラチン繊維に適用する方法において、請求項1ないし45のいずれか1項に記載の組成物に含まれる増粘ポリマー(ii)が組成物(A2)又は組成物(B2)のいずれかに含有されていることを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の染色方法。

【請求項50】 第1の区画部が請求項48又は49に記載された組成物(A1)又は組成物(A2)を含有し、第2の区画部が請求項48又は49に記載された組成物(B1)又は組成物(B2)を含有することを特徴とする多区画染色具又はキット。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、染色に適した媒体中に、所定の式で示される少なくとも1つのカチオン性直接染料と、少なくとも1つの特定の増粘ポリマー(thickeningpolymer)を含有せしめてなる、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維のための染色用組成物に関する。また本発明は、前記組成物を使用した染色方法及び染色具に関する。

[0002]

【従来の技術】ヘアケアの分野においては、染色方法を 2種類に区別することができる。第1は半永久的又は一時的な染色、すなわち直接染色であり、これは、数回のシャンプーに対して耐性がある多少明白な色調変化を毛髪の天然の色調に付与することが可能な染料を使用する。これらの染料は直接染料として知られているものであり、酸化剤と共に、又は酸化剤を用いないで使用することができる。酸化剤が存在する場合は、艶出し(light ening)染色を行うことが目的である。艶出し染色は、使用時に調製された直接染料と酸化剤の混合物を毛髪に塗布することにより行われ、特に、毛髪のメラニンを明るくすることにより、有利な効果、例えばグレイの毛髪の場合は単一の色調を得ることができ、また天然の有色の毛髪の場合は本来の色調を引き出すことができる。

【0003】第2は永久的染色すなわち酸化染色である。これは、酸化染料の先駆物質とカップラーを含有する、いわゆる「酸化」染料を用いて行うものである。一般に「酸化ベース」と呼ばれる酸化染料先駆物質は、最初は無色か弱く着色した化合物であり、使用時に添加される酸化剤の存在下で毛髪に対する染色力が発現し、着色化合物及び染料が形成される。これらの着色化合物及び染料の形成は、酸化染色において使用される染色用組成物中に一般に存在する、通常「カップラー」として知られている調色化合物と「酸化ベース」の酸化縮合又は「酸化ベース」それ自体の酸化縮合のいずれかに起因す

るものである。前記酸化染料により得られる色調を変化 させるため、又は色調を光沢に富むものとするため、酸 化染料に直接染料を加えることが行われている。

【0004】ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維の染色の分野において利用できるカチオン性直接染料の中でも、その構造が以下に示されている化合物は既に公知のものである:しかし、これらの染料では、強度、繊維に沿って分布する色調の均一性(この場合、着色があまりに選択的であると言われる)と、毛髪が被るであろう種々の攻撃要因(光、悪天候、シャンプー)に対する耐性で表される残存力の点で、満足のいく特徴を有する着色には至らなかった。

[0005]

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】この問題に関し鋭意研究を行った結果、本出願人は、それぞれ以下の式で定義され、従来から公知の少なくとも1種のカチオン性直接染料と、少なくとも1種の特定の増粘ポリマーとを組合せることにより、毛髪が被るであろう種々の攻撃要因に対して良好な耐性を示し、ほとんど選択性がなく、より強い着色を施すことのできる、ケラチン繊維染色用の新規な組成物を得ることが可能であることを見出した。この発見が本発明の基礎をなすものである。

【0006】よって、本発明の第一の主題は、染色に適した媒体中に、(i)以下に定義する式(I)ないし(IV)に相当する構造に相当する少なくとも1種のカチオン性直接染料を含有してなる組成物において、(ii)少なくとも1種の特定の増粘ポリマーをさらに含有することを

定の増粘ボリマーを25に含有することを R₄ +N R₄

【化114】

 R_4 R_4 R_4 R_4 R_4 R_4 R_5 R_4 R_4 R_5

$$R_4$$
 N_1
 R_4
 R_4
 R_4
 R_4
 R_4
 R_4
 R_4

特徴とする、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の染色用組成物にある。

【0007】(i)本発明で使用可能なカチオン性直接染料は、以下の式(I)、(II)、(III)、(III)、(III)及び(IV)に相当するもので:a)次の式(I):

【化112】

$$A - D = D - \begin{pmatrix} R'_3 \\ R_3 \end{pmatrix} - N \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \end{pmatrix}$$
 (I)

【上式(1)中、Dは、窒素原子又は-C H基を表し、R I 及びR 2 は、同一でも異なっていてもよく、水素原子:一又は複数のC 1 - C 4 アルキル基で置換されていてもよく、窒素又は酸素を含有していてもよい複素環を、ベンゼン環の炭素原子と共に形成するか、もしくは-C N、-O H 又は-N H 2 基で置換され得る C 1 - C 4 アルキル基:4'-アミノフェニル基を表し、R 3 及び R'3 は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハロゲン原子、又はシアノ基、又はC 1 - C 4 アルコキシ又はアセチルオキシ基を表し、X − は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びアセタートから選択されるアニオンを表し、Aは、次の式で示される構造 A 1 ないし A 1 9:

【化113】

61

[上式中、R4 はヒドロキシル基で置換され得る C_1 - C_4 アルキル基を表し、R5 は C_1 - C_4 アルコキシ基を表す] から選択される基を表し、Dが-CHを表し、Aが A_4 又は A_{13} を表し、 R_3 がアルコキシ基以外のものである場合、 R_1 及び R_2 は、同時に水素原子ではない} の化合物:B)次の式(I I):

【化117】

$$B-N=N$$

$$X$$

$$R_{9}$$

$$R_{7}$$

$$R_{1}$$

$$R_{1}$$

$$R_{2}$$

$$R_{3}$$

$$R_{4}$$

$$R_{7}$$

$$R_{1}$$

【上式(II)中、R6は、水素原子又はC1-C4アルキル基を表し、R7は、C1-C4アルキル基で置換されていてもよく、窒素及び/又は酸素を含有していてもよい複素環を、R6と共に形成するか、もしくは4'-アミノフェニル基、アミノ基又は-CN基で置換され得るアルキル基、又は水素原子を表し、R8及びR9は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、臭素、塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子、C1-C4アルキル又はC1-C4アルコキシ基又は-CN基を表し、X-は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びアセタートから選択されるアニオンを表し、Bは、次の式で示される構造B1ないしB6:

【化118】

【化119】

[上式中、R10 はC1-C4 アルキル基を表し、R 11 及びR12 は、同一でも異なっていてもよく、水素 原子又はC1-C4 アルキル基を表す] から選択される

$$E-D_1=D_2-(N)_m$$
 R_{15}

(111)

【上式(III)及び(III')中、R13 は、水素原子、C1-C4アルコキシ基、臭素、塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子、又はアミノ基を表し、R14は、一又は複数のC1-C4アルキル基で置換されていてもよく、及び/又は酸素を含有していてもよい複素環を、ベンゼン環の炭素原子と共に形成するか、もしくは 30 C1-C4アルキル基、又は水素原子を表し、R15 は、水素原子、もしくは臭素、塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子を表し、R16 及びR17 は、同

R' N R' R' R' R' R' E4

基を表す}の化合物; c)次の式(1 I I)及び(I I I'):

【化120】

ーでも異なっていてもよく、水素原子又は C_1 - C_4 アルキル基を表し、 D_1 及び D_2 は同一でも異なっていてもよく、窒素原子又は-C H基を表し、m=0 又は1 であり、 R_{13} が非置換アミノ基である場合、 D_1 及び D_2 は、同時に-C H基を表し、またm=0 であると理解され、 X^- は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びアセタートから選択されるアニオンを表し、E は、次の式で示される構造E 1 ないしE 8 :

【化122】

[上式中、R'は C_1 - C_4 アルキル基を表す] から選択される基を表し、m=0で、 D_1 が窒素原子を表す場合、Eは次の式で示される構造 E 9:

【化123】

$$G-N=N-J$$
 (IV)
 $\{ \text{上式}(IV)$ 中、符合 G は次の構造 G 1 ないし G 3 :
 $\{ \text{化 1 2 4 } \}$
 R_{19} R_{18} R_{21} R_{21} R_{21} R_{22} R_{23} R_{24} R_{24} R_{25} R_{24} R_{25} R_{24} R_{25} R_{24} R_{25} R_{25}

[上記構造G1ないしG3中、R18は、塩素、臭素、 ヨウ素及びフッ素から選択されるハロゲン原子又はCI -C4アルキル基で置換され得るフェニル基又はC1-C 4 アルキル基を示し; R19 は、C1-C4アルキル基 又はフェニル基を示し; R20 とR21 は、同一でも異 なっていてもよく、C1-C4アルキル基、フェニル基 を表すか、又は構造GIの場合には、共同して一又は複 数のC₁-C₄アルキル、C₁-C₄アルコキシもしくは 40 NO2 基で置換されたペンゼン環を形成し、構造G2の 場合は、共同して一又は複数のC1-C4アルキル、C 1 - C 4 アルコキシもしくはNO2 基で置換されていて もよいベンゼン環を形成し; R 20 はまた水素原子を示 し得るものであり; Z は、酸素もしくは硫黄原子又は-NR19 基を示し;Mは、-CH、-CR(RはC1-C4 アルキルを示す)又は-NR22 (X-), 基を表し; K は、-C H、-C R (R は C ı - C ₄ アルキルを示す)又は-NR22 (X-), 基を表し; Pは、-CH、-CR(Rは C₁-C₄アルキルを示す)又は-NR₂₂ (X⁻), 基を

表し;rはO又は1であり;R22 はO-原子、C1-C4 アルコキシ基又はC1-C4 アルキル基を表し;R 23 とR24 は、同一でも異なっていてもよく、水素原 子、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハロ ゲン原子、C1-C4アルキルもしくはC1-C4アルコ キシ基又は-NO2基を表し;X-は、好ましくは塩化 物、ヨウ化物、メチルスルファート、エチルスルファー ト、アセタート及びペルクロラートから選択されるアニ オンを表し; R22 がO-を示す場合、rはOであり; K 又はP 又はMがCı-C 4 の-N-アルキルX を示す 場合、R23 又はR24は水素原子以外であり:Kが-NR22 (X-) r である場合、M=P=-CH、-CRで あり; Mが-NR22 (X-) r である場合、K=P=-C H、-CRであり; Pが-NR22 (X-), である場合、 K=Mで-CH又は-CRを示し;Zが硫黄原子を示し、 R21 がC1-C4アルキルを示す場合、R20 は水素 原子以外であり; Zが-NR22 を示し、R19 がC1-C4 アルキルを示す場合、構造G2 のR18 、R20 又

[上式中、R'はC1-C4アルキル基を表す] の基を表

すこともできる の化合物:

d)次の式(IV):

は R 2 1 基の少なくとも 1 つは C $_1$ - C $_4$ アルキル基以外である] から選択される基を表し、符合 J は:

(a)次の構造Jı:

[構造 J 1 において、R 25 は、水素原子、塩素、臭 素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハロゲン原子、C 1-C4 アルキルもしくはC1-C4 アルコキシ基、-O H基、-NO2、-NHR28、-NR29 R30、-NH CO(C1-C4)アルキルを表すか、又はR26 と共 に、窒素、酸素及び硫黄から選択される一又は複数のへ テロ原子を含有するか又は含有していない5-又は6員 環を形成し; R 26 は、水素原子、塩素、臭素、ヨウ素 及びフッ素から選択されるハロゲン原子、CI-CIア ルキルもしくはC1-C1アルコキシ基を表すか、又は R 27 又は R 28 と共に、窒素、酸素及び硫黄から選択 20 される一又は複数のヘテロ原子を含有するか又は含有し ていない5-又は6員環を形成し: R27 は水素原子、-OH基、-NHR28 基又は-NR29 R30 基を表し; R 28 は、水素原子、C₁-C₄アルキル基、C₁-C₄ モノヒドロキシアルキル基、C2-C4ポリヒドロキシ アルキル基又はフェニル基を表し; R29 とR30 は、 同一でも異なっていてもよく、C1-C1アルキル基、 C1-C4モノヒドロキシアルキル基又はC2-C4ポリ ヒドロキシアルキル基を表す]の基:- (b)一又は複 数のC₁-C₄アルキル、アミノ又はフェニル基で置換 可能で、他のヘテロ原子及び/又はカルボニル基を含有 し得る、5-又は6員の窒素性複素環基、特に次の構造 J 2:

68

[構造 J_2 において、 R_{31} と R_{32} は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、 C_1 - C_4 アルキル基又はフェニル基を表し;Y は - C_0 - 基又は次の式:

の基を示し、n=0又は1であり、nが1である場合、Uは-CO-基を示す]の基を表す $\}$ の化合物、から選択される化合物である。上述した構造 $\{I\}$ ないし $\{IV\}$ において、 C_1 - C_4 アルキル又はアルコキシ基は、好ましくはメチル、エチル、ブチル、メトキシ又はエトキシを示す。

【0008】本発明の染色用組成物において使用可能な、式(I)、(II)、(III)及び(III)のカチオン性直接染料は既知の化合物であり、例えば、特許出願第W095/01772号、同第W095/15144号及び欧州特許公開第0714954号に記載されている。本発明の染色用組成物において使用可能な式(IV)のものは既知の化合物であり、例えば仏国特許出願第2189006号、同第2285851号及び同第2140205号及びその追加特許証に記載されている。

【0009】本発明の染色用組成物において使用可能な式(I)のカチオン性直接染料としては、特に、次に示す構造(I1)ないし(I54):

【化128】

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
N+ \\
CH_3
\end{array}$$

$$NH-CH_3 \quad CI \quad (I1)$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CH^{2} \\
 & CH^{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CH^{3} \\
 & CH^{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CH^{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CH^{3}
\end{array}$$

【化129】

【化130】

$$HO-H_4C_2-N+$$
 CH
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

【化131】

【化132】

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CI \qquad (19)$$

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad CI \qquad (19)$$

【化133】

$$N \xrightarrow{\text{CH}_3} N = N \xrightarrow{\text{NH}_2} CI \qquad (110)$$

$$CH_3$$

$$\begin{array}{c|c} CH_3 \\ N+ \\ N=N \\ OCH_3 \end{array}$$

【化134】

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
N+ \\
N=N-
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
C_2H_5 \\
C_2H_5
\end{array}$$
CI (112)

【化135】

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ N+ \\ N=N \end{array} \qquad \begin{array}{c} CI \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CI \\ \end{array} \qquad \begin{array}{c} (I14) \\ \end{array}$$

【化136】

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
N+\\
N=N-\\
CH_3
\end{array}$$
CI (I15)

$$CH_3 \longrightarrow N+ N=N \longrightarrow NH_2 \qquad CI \qquad (I16)$$

$$CH_3 \longrightarrow N+ N=N \longrightarrow NH_2 \longrightarrow NH_2$$

【化137】

$$H_3C$$
 $N+$
 $N=N$
 $N=N$
 C_2H_5
 C_1
 C_1
 C_2H_5

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
N \\
N \\
CH_3
\end{array}$$

$$CI \qquad (118) \\
CH_3 \\
CH_3$$

【化138】

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
N \\
N \\
CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
H \\
C_2H_5
\end{array}$$
CI (119)

【化139】

$$N = N - N - N - N - CI - CH_2 - CH_2 - NH_2$$
 CH_3
 CH_3
 $CH_2 - CH_2 - NH_2$

$$CH_3$$
 N
 $N=N$
 CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3
 CH_3

【化140】

$$CH_3$$
 $N=N$
 $N=N$
 CI
 CH_2 - CH_2 - CN
 CH_3

$$\begin{array}{c|cccc}
CH_3 & CH_3 & CH_3 & CI & (123) \\
\hline
N & CH_3 & OCH_3 & CH_3 & CH_3$$

【化141】

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad CI \qquad (I24)$$

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad CI$$

【化142】

$$CH_3$$
 $N+N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
N+\\
N=N-\\
\end{array}$$

$$NH_2 \qquad CI \qquad (126)$$

【化143】

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
 & N+ \\
 & CH_2-CH_2-CN \\
 & CH_3
\end{array}$$
C1 (127)

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N O-CH_3$
 $O-CH_3$
 $O-CH_3$

【化144】

【化145】

$$CH_3$$
 N_+
 N_+
 CH_3
 N_+
 $N_$

$$N=N-$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

【化147】

$$CH_3 - N + N = N - N - N - CH_3 \qquad CI \qquad (I34)$$

$$CH_3 - N + N - N - N - N - CH_3 \qquad CI \qquad (I34)$$

【化148】

$$H_3C-O$$
 $N=N+$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

$$N = N - NH_2 \qquad CI \qquad (136)$$

$$N = N + CH_3 \qquad CI$$

【化149】

$$H_3C-O$$
 $N=N+$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

【化150】

$$H_3C$$
 O
 $N+$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

【化151】

$$N = N - N = N - CH_3 \qquad CI \qquad (I41)$$

$$CH_3 \qquad CI \qquad (I41)$$

【化152】

$$\begin{array}{c|cccc}
CH_3 \\
N \\
N+ \\
CH_3
\end{array}$$
NH CI (143)

[(E 1 5 3] CH₃

N+

CH₃

CH₃

CH₃

CH₄

(144)

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N$
 CH_3
 $CH_$

【化154】

$$N+$$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

【化155】

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
 & N+ \\
 & N=N- \\
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & CH_3SO_4 \\
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & CH_3SO_4
\end{array}$$

【化156】

$$\begin{array}{c|c}
 & C_2H_5 \\
 & N+ \\
 & N=N \\
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & CH_3SO_4 \\
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & CH_3SO_4
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & CH_3SO_4
\end{array}$$

【化157】

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
N+ \\
N = N \\
CH_3
\end{array}$$
CI (150)

$$CH_3$$
 $N+$
 $N=N$
 $O-CH_3$
 $O-CH_3$

【化158】

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
 & CH_3 \\
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & CH_3 \\
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & CH_3 \\
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & CH_3
\end{array}$$

【化159】

に相当する化合物を挙げることができる。

【0010】上述した構造(I1)ないし(I54)で示される化合物の中でも、構造(I1)、(I2)、(I14)及び(I31)に相当する化合物が特に好ましい。 H_3 C

【0011】本発明の染色用組成物において使用可能な式(II)のカチオン性直接染料としては、特に次に示す構造(III)ないし(II9):

【化160】

$$H_3C$$
 $N+-S$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

【化161】

【化162】

$$H_3C$$
 $N+$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

【化163】

$$H_3C$$
 $N+$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3
 CH_3SO_4
 CH_3SO_4

【化164】

【化165】

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

に相当する化合物を挙げることができる。

20 す構造(III1)ないし(III18):【化166】

【0012】本発明の染色用組成物において使用可能な 式(||||)のカチオン性直接染料としては、特に次に示

式(III)のカチオン性直接染料としては、特に次に示 S、 「

$$\begin{array}{c|c} S \\ CH_3 \\ CH_3 \\ \end{array} CH = N - N - CH_3 \\ CI \cdot (III1)$$

【化167】

$$H_3C$$
 N
 CH_3
 $CH=N-N$
 CH_3
 $CH=N$
 CH_3
 $CH=N$
 CH_3
 $CH=N$
 C

$$H_3C$$
 O
 $CH=N-N$
 $CH=N$
 C

【化168】

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N CH_3SO_4$ (III4)

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N CH_3$
 CI (III5)

88

【化169】

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$ CH_3SO_4 (III6)

$$H_3C-N+$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3SO_4
 CH_3SO_4
 CH_3SO_4

【化170】

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$
 CH_3
 CI (III8)

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N CH_3$
 CI (III9)

【化171】

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3SO_4 & (III10) \\
 & CH_3
\end{array}$$

$$CH_3SO_4$$

$$CH_3SO_4$$

$$CH_3SO_4$$

【化172】

$$CH = N - N - CH_3 CH_3$$

$$CH_3$$

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$
 CH_3
 CH_3SO_4 (III13)

【化173】

【化174】

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$
 CH_3
 CI
 $(III17)$
 BU

【化175】

, W

$$CI \longrightarrow N=N \longrightarrow CI$$
 (III18)

に相当する化合物を挙げることができる。

【0013】上述した構造(III1)ないし(III18)の特定の化合物の中でも、構造(III4)、(III5)及び(III13)に相当する化合物が、特に好まし

【0014】本発明の染色用組成物において使用可能な式(III')のカチオン性直接染料としては、特に次に示す構造(III'1)ないし(III'3): 【化176】

【化177】

に相当する化合物を挙げることができる。

【0015】本発明の染色用組成物に使用可能な式(I V)のカチオン性直接染料としては、特に次に示す構造 (IV)1 ないし(IV)77 :

$$N = N - CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

【化179】 NHCOCH3

 $(IV)_4$

$$H_3C$$
 $N+N=N$
 $N=N$
 CH_2CH_2OH
 CH_2CH_2OH

 $(IV)_3$

$$H_3C$$
 $N+$
 $N=N$
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

【化182】

【化180】 $(IV)_5$

92

(IV)₆

 $(IV)_2$ 【化181】

$$H_3C$$
 $N=N$
 CH_3
 CH_3

[化183] CH₃

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
N+\\
N-\\
\end{array}$$

$$N = N - C_2H_5 \\
C_2H_5$$

$$N = N - N - CH_2CH_2OH$$

$$CH_2CH_2OH$$

$$CH_2CH_2OH$$

【化185】

$$N+N=N$$
 CH_3
 CH_3

95

【化188】

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
 & N+ \\
 & N=N \\
 & C_2H_5
\end{array}$$

(IV)₂₁

【化189】

(IV)₂₂

(IV)₂₃

【化190】

41

$$N=N - CH_3 CH_3 (IV)_{25}$$

[(
$$\times$$
 1 9 1] \sim N=N \sim CH₂CH₂OH \sim CH₂CH₂OH \sim (IV)₂

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & &$$

[(
$$\pm$$
192]
N+N=N-NH₂
CH₃SO₄-

[(
$$\pm$$
193] $N+N=N-N+2$ (IV)₂₉ CH_3 CH_3SO_4

$$\begin{array}{c} CH_{3} \\ N+ \\ CH_{3} \\ CH_{3}SO_{4}^{-} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_{2}CH_{2}OH \\ CH_{2}CH_{2}OH \\ \end{array} \qquad \text{(IV)}_{30}$$

【化194】

$$\begin{array}{c|c} & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ &$$

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} CH_3 \\ N+ \\ CH_3 \end{array} \\ CH_3SO_4^- \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \qquad \qquad \text{(IV)}_{32}$$

【化195】

$$\begin{array}{c|c} CI \\ \hline \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} CH_3 \\ CH_3 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} CH_3 \\ \end{array}$$

【化196】

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

$$\begin{array}{c|c} H_3C & CH_3 \\ \hline \\ CH_3 & CH_3 \\ \hline \\ CH_3SO_4 \end{array}$$

【化197】

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ &$$

$$N=N \xrightarrow{\text{CH}_3} \text{CH}_3$$

$$CH_3 \text{CH}_3$$

$$CH_3 \text{CH}_3$$

【化198】

(IV)₃₈

102

$$N=N \xrightarrow{H_3C} NCH_3 CH_3$$

$$C_2H_5SO_4$$

$$C_2H_5SO_4$$

$$C_2H_5SO_4$$

【化199】

【化200】

$$N=N \xrightarrow{CH_3} NCH_3$$

$$CH_3SO_4$$

$$CH_3SO_4$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$N=N \xrightarrow{N+COCH_3} CH_3$$

$$C_2H_5SO_4$$

$$C_2H_5$$

$$C_2H_5$$

$$C_3$$

$$C_3$$

$$C_4$$

$$C_4$$

$$C_4$$

$$C_5$$

$$C_7$$

$$C_8$$

$$\begin{array}{c} H_3C \\ N=N \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \qquad (IV)_{43}$$

【化201】

103

CH₃ (IV)₄₄ (IV)₄₄ (IV)₄₄

【化203】

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
N+ \\
N=N \\
CH_3 \\
CIO_4
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
CH_3
\end{array}$$

(IV)₄₈

【化204】

$$\begin{array}{c|c}
S & CH_3 \\
N+ & N=N \\
CH_3 & NH_2
\end{array}$$
(IV)₄₉

$$H_3C$$
 $N+$
 $N=N$
 CIO_4
 OH
 OH
 $(IV)_5$

【化205】

$$\begin{array}{c|c} S & O \\ \hline N+ N=N \\ CH_3 & CI \end{array} \begin{array}{c} O \\ OH \end{array}$$

(IV)₅₁

(IV)₅₂

(IV)₅₃

【化207】

(IV)₅₉

【化209】

(iV)₆₀

【化212】

IV)₆₂

(IV)₆₁

(IV)₆₃

108

(IV)₆₄

【化213】

(IV)₆₅

(IV)₆₆

【化214】

40

【化215】

$$\begin{array}{c|c}
 & NH_2 \\
 & NH_2 \\
 & O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & NH_2 \\
 & O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3
\end{array}$$
(IV)₇₀

【化216】

$$N = N - NH_2$$

$$0$$

$$N=N - CH_{2}CH_{2}OH$$

$$CH_{2}CH_{2}OH$$

$$CH_{2}CH_{2}OH$$

$$CH_{3}CH_{3}OH$$

$$CH_{3}CH_{3}OH$$

$$CH_{2}CH_{2}OH$$

$$CH_{2}CH_{2}OH$$

$$CH_{3}CH_{3}OH$$

$$CH_{3}CH_{3}OH$$

(IV)₇₂

【化218】

$$N=N \longrightarrow NH_2$$

$$CH_3 CH_3SO_4$$

(IV)₇₅

【化219】

(IV)₇₇

の化合物を挙げることができる。

【0016】本発明で使用されるカチオン性直接染料 (類)は、染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約 0.001~10重量%、さらに好ましくは約0.005~5重量%である。

【0017】(i i)本発明で使用可能な増粘ポリマー は:

(ii)」-脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位と少なくとも1つの親水性単位を含有する非イオン性の両親媒性ポリマー:

(ii)2 一脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位と少なくとも1つの親水性単位を含有するアニオン性の両親媒 40性ポリマー;

(ii)3 -脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位と少なくとも1つの親水性単位を含有するカチオン性の両親媒性ポリマー:からなる群から選択される。

【0018】本発明で使用される脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位と少なくとも1つの親水性単位を含有する非イオン性の両親媒性ポリマー(ii)は、好ましくは次のものから選択される。

【0019】(i i): (a)少なくとも1つの脂肪鎖を有する基で変性されたセルロース類で、例えば;

- 少なくとも 1 つの脂肪鎖を有する基、例えばアルキル基が好ましくは C 8 -C 2 2 であるアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリール基又はそれらの混合物で変性されたヒドロキシエチルセルロース類、例えばアクアロン社 (Aqua lon) から販売されている製品であるナトロゾール・プラス・グレード (Natroso l P lus Grade) 3 3 0 C S (C 1 6 7 ν 1 ν 1

- 少なくとも1つのポリアルキレングリコールアルキルフェニルエーテル基を含有する基で変性されたとドロキシエチルセルロース類、例えばアメルコール社(Amerc hol)から販売されている製品であるアメルコール・ポリマーHM-1500(ポリエチレングリコール(15)/ニルフェニルエーテル)、を挙げることができる。

【0020】(i i) (b) 少なくとも1つの脂肪鎖を有する基で変性されたヒドロキシプロピルグア類、例えば、ランベルティ社(Lamberti) から販売されている製品であるイスアフロー(Esaflor) HM22(C22 アルキル鎖)、及びローン・プーラン社(Rhone-Poulenc) から販売されている製品であるミラケア(Miracare) XC95-3(C14 アルキル鎖)及びRE205-1(C20 アルキル

鎖)。

【0021】(ii)」(c)少なくとも1つの脂肪鎖、例えば C_8-C_{30} アルキル又はアルケニル基を含有するポリウレタンエーテル類、例えばアクゾ社(Akzo)から販売されている製品であるダプラール(Dapral) T210及びダプラールT212。

113

【0022】(ii)」(d)脂肪鎖を有する疎水性モノマーとビニルピロリドンのコポリマー、例えば:
-I.S.P.社から販売されている製品であるアンタロン(Antaron) V216又はガネックス(Ganex) V216(ビニルピロリドン/ヘキサデセンのコポリマー)、
-I.S.P.社から販売されている製品であるアンタロンV220又はガネックスV220(ビニルピロリドン/エイコセンのコポリマー)、を挙げることができ

【0023】(ii)」(e)少なくとも1つの脂肪鎖を有する両親媒性ポリマーと、 $C_1 - C_6$ アルキルメタクリラート又はアクリラートのコポリマー、例えばゴールドシュミット社(Goldschmidt)からアンティル(Antil) 208の名称で販売されているオキシエチレン化メタクリル20酸メチル/アクリル酸ステアリルのコポリマー。

【0024】(i i) (f)少なくとも1つの脂肪鎖を有する疎水性モノマーと親水性のメタクリラート又はアクリラートのコポリマー、例えばポリエチレングリコールメタクリラート/ラウリルメタクリラートのコポリマ

【0025】アニオン性の両親媒性ポリマー(i i) 2 は、次のものから選択することができる:

(i i)2 (a)脂肪鎖を有する少なくとも1つのアリルエーテル単位と少なくとも1つの親水性単位を有するもの、好ましくは親水性単位が不飽和のエチレン性アニオンモノマー、特にピニルカルボン酸、さらにアクリル酸、メタクリル酸又はそれらの混合物からなり、脂肪鎖を有するアリルエーテル単位が次の式(V):

 $CH_2 = CR'CH_2OB_nR$ (V)

[上式(V)中、R はH又はCH3を示し、Bはエチレンオキシ基を示し、nは0又は $1\sim100$ の範囲内の整数であり、Rは8 ~30 、好ましくは $10\sim24$ 、さらに好ましくは $12\sim18$ の炭素原子を有するアルキル及びシクロアルキル基から選択される炭化水素ベース基、特にC10 -C24 アルキル基を示す]のモノマーに相当するもの。本発明において特に好ましい式(V)の単位の一つは、R がHを示し、nが10であり、Rがステアリル(C18)基を示す単位である。この種のアニオン性の両親媒性ポリマーは欧州特許0216479号に記載されており、乳化重合法に従い調製される。

【0026】(i i) $_2$ (a)で例証された前記アニオン性の両親媒性ポリマーとして、 $20\sim60$ 重量%のアクリル酸及び/又はメタクリル酸、 $5\sim60$ 重量%低級(メタ)アクリル酸アルキル、 $2\sim50$ 重量%の式(I)の脂

肪鎖を有するアリルエーテル及び0~1 重量%のよく知られてる共重合可能な不飽和のポリエチレン性モノマーの架橋剤、例えばフタル酸ジアリル、(メタ)アクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、(ポリ)エチレングリコールジメタクリラート及びメチレンビスアクリルアミドからなるポリマーが、本発明で特に好ましく使用される。後者のポリマーとして最も好ましいものは、メタクリル酸、アクリル酸エチル、ポリエチレングリコール(10 EO)ステアリルエーテル [ステアレス(Steareth)-10]の架橋したターポリマー、特にサルケア(Salcare)SC80及びサルケアSC90の名称でアライド・コロイヅ社(AlliedColloids)から販売されているメタクリル酸、アクリル酸エチル及びステアレス-10アリルエーテル(40/50/10)の架橋したターポリマーの30%水性エマルションである。

【0027】また、アニオン性の両親媒性ポリマー(ii)2は、次のものから選択することもできる:
(ii)2(b)不飽和のオレフィン性カルボン酸型の少なくとも1つの親水性単位と、不飽和カルボン酸型の(C10-C30)アルキルエステルのみの脂肪鎖を有する少なくとも1つの単位を含有するもの、特に不飽和のオレフィン性カルボン酸型の親水性単位が次の式(VI):

[上式(VI)中、RIがH又はCH3又はC2H5を示す、すなわちアクリル酸、メタクリル酸又はエタクリル酸単位である]のモノマーに相当し、不飽和カルボン酸型の(C10-C30)アルキルエステルの脂肪鎖を有する単位が次の式(VII):

[(£2 2 1]

$$CH_2 = C - C - OR^2$$
 (VII)
 $|A_1 = |A_2 = C - C - OR^2$ (VIII)

[上式(VII)中、 R^1 がH又は CH_3 又は C_2 H 5 (すなわちアクリラート、メタクリラート又はエタクリラート単位)、好ましくはH(PO)リラート単位)又は CH_3 (メタクリラート単位)を示し、 R^2 が(C_{10} - C_{30})アルキル、好ましくは C_{12} - C_{22} アルキル基を示す]のモノマーに相当するもの。

【0028】本発明の不飽和カルボン酸の(C10-C30)アルキルエステルには、例えばアクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸デシル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸ドデシル及び、それに相当するメタクリラート類、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸イソデシル及びメタクリル酸ドデシルが含まれる。この種(ii)2(b)のアニオン性の両親媒性ポリマーは、例えば米国特許第3915921号及び同4509949

号において記載され、調製されている。

【0029】本発明で使用可能なアニオン性の両親媒性ポリマー(i i)2(b)は、本質的に、以下のモノマーの混合物、特に:

(i)上述した式(VII)において、 R^1 がH又は CH_3 を示し、 R^2 が $12\sim22$ の炭素原子を有するアルキル基を示すエステル及びアクリル酸及び架橋剤で、例えば $95\sim60$ 重量%のアクリル酸(親水性単位)、 $4\sim40$ 重量%の C_{10} - C_{40} アクリル酸アルキル(脂肪鎖を有する単位)と $0\sim6$ 重量%の架橋重合可能なモノマー、又は $98\sim96$ 重量%のアクリル酸(親水性単位)、 $1\sim4$ 重量%の C_{10} - C_{30} アクリル酸アルキル(脂肪鎖を有する単位)と0. $1\sim0$. 6 重量%の架橋重合可能なモノマー、(i i)アクリル酸とメタクリル酸ラウリル、例えば6 6 重量%のアクリル酸と3 4 重量%のメタクリル酸ラウリル、から形成されるポリマーを示す。

【0030】前記架橋剤は、次の式:

【化222]

の基と、不飽和結合が互いに結合していない少なくとも 1 つの他の重合可能な基を含有するモノマーである。特に、ポリアリルエーテル、例えばポリアリルスクロース 及びポリアリルペンタエリトリトールを挙げることができる。

【0031】前記(ii)2(b)クラスに列挙されたポリマーの中で、本発明で最も好ましいものは、グッドリッチ社(Goodrich)からペムレン(Pemulen) TR1、ペムレンTR2、カルボポール(Carbopol) 1382の商品名で販売されている製品、特に好ましくはペムレンTR1、及びS. E. P. C. 社からコーテックス(Coatex) SXの名称で販売されている製品である。

【0032】本発明で使用されるカチオン性の両親媒性 ポリマー(i i)3 は、第4級化セルロース誘導体及びア ミノ側基を有するポリアクリラート類から好ましく選択 される。第4級化セルロース誘導体は、特に、(i i)3 (a)少なくとも1つの脂肪鎖を有する基、例えば少なく とも8つの炭素原子を有するアルキルアリール、アリー ルアルキル又はアルキル基、又はそれらの混合物で変性 された第4級化セルロース類、(ii)3(b)少なくとも 40 1つの脂肪鎖を有する基、例えば少なくとも8つの炭素 原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル又は アルキル基、又はそれらの混合物で変性された第4級化 ヒドロキシエチルセルロース類、である。アミノ側基を 有するポリアクリラート類(i i)3(c)は、第4級化さ れていてもいなくてもよく、疎水性基、例えばステアレ ス-20 [ポリオキシエチレン化(20)ステアリルアル コール]を含有する。

【0033】上述した第4級化セルロース類又はヒドロ キシセルロース類に担持されるアルキル基は、好ましく 50 は8~30の炭素原子を有する。アリール基は、好ましくはフェニル、ベンジル、ナフチル又はアントリル基を示す

116

【0034】C8-C30 脂肪鎖を有する第4級化アルキルヒドロキシエチルセルロースの例としては、アメルコール社から販売されている製品であるクアトリソフト (Quatrisoft) LM200、クアトリソフトLM-X529-18-B(C12アルキル)及びクアトリソフトLM-X529-18-B(C12アルキル)及びクロダ社(Croda)から販売されている製品であるクロダセル(Crodacel)QM、クロダセルQL(C12アルキル)及びクロダセルQS(C18アルキル)を挙げることができる。アミノ側基を有するポリアクリラート類の例としては、ナショナル・スターチ社(NationalStarch)のポリマー8781-124B又は9492-103を挙げることができる。

【0035】本発明において特に好ましくは、上述した $(ii)_1$ 型の非イオン性及び $(ii)_2$ 型のアニオン性両親媒性ポリマーが、さらに好ましくは $(ii)_1$ (a)と $(ii)_2$ (c)及び $(ii)_2$ (a)と $(ii)_2$ (b)のクラスの両親媒性ポリマーが使用される。

【0036】本発明の組成物に使用される非イオン性、アニオン性又はカチオン性の両親媒性増粘ポリマーは、ケラチン繊維に適用される組成物の全重量に対して、好ましくは約0.01~10重量%、特に約0.1~5重量%の割合で存在する。

【0037】染色に適した媒体(又は支持体)は、一般的に、水、又は、水と水に十分には溶解しない化合物を溶解させるための少なくとも1つの有機溶媒との混合物からなる。有機溶媒としては、例えば、C1-C4の低級アルカノール類、例えば、エタノール及びイソプロパノール;芳香族アルコール類、例えばベンジルアルコール、並びにそれらの類似物及び混合物を挙げることができる。溶媒は、染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約1~40重量%、さらに好ましくは約5~30重量%の割合で存在し得る。

【0038】本発明の染色用組成物のpHは、一般的に約 $2\sim11$ 、好ましくは約 $5\sim10$ である。このpHは、ケラチン繊維の染色で通常使用される酸性化剤又は塩基性化剤を使用して、所望の値に調節することができる

【0039】酸性化剤としては、例えば、無機酸又は有機酸、例えば、塩酸、オルトリン酸、硫酸、カルボン酸類、例えば酢酸、酒石酸、クエン酸及び乳酸、及びスルホン酸類を挙げることができる。

【0040】塩基性化剤としては、例えば、アンモニア水、アルカリ性の炭酸塩類、アルカノールアミン類、例えばモノ-、ジ-及びトリエタノールアミンとその誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び次の式(VIII):

[
$$\{\text{L} 2 2 3\}$$
]
 R_{33}
 $N W N$
 R_{36}
(VIII)

[上式(VIII)中、Wは、 C_1 - C_6 アルキル基又は ヒドロキシル基で置換されていてもよいプロピレン残基 であり; R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 及び R_{36} は、同一でも異なっていてもよく、水素原子又は C_1 - C_6 アルキル又は C_1 - C_6 ヒドロキシアルキル基を表す] の化合物を挙げることができる。

【0041】上述したカチオン性直接染料類(i)に加えて、本発明の染色用組成物は、例えばカチオン性ではないアゾ染料、キサンテン染料、トリアリールメタン染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、ニトロベンゼン染料から選択され得る一又は複数の付加的な直接染料を含有してもよい。

【0042】酸化染色を意図した場合、本発明の染色用組成物は、カチオン性直接染料(類)(i)に加えて、酸化染色に対して従来から使用されている酸化ベースから選択される一又は複数の酸化ベースを含有するもので、このようなものとしては、特にパラ-フェニレンジアミン類、ピス(フェニル)アルキレンジアミン類、パラ-アミノフェノール類、オルト-アミノフェノール類及び複素環ベースを挙げることができる。それらを使用する場合、酸化ベース(類)は、染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約0.005~12重量%、さらに好ましくは約0.005~6重量%である。

【0043】酸化染色を意図した場合、本発明の染色用組成物は、カチオン性直接染料(i)及び増粘ポリマー(ii)並びに酸化ベースに加えて、カチオン性直接染料(類)(i)及び酸化ベース(類)を使用して、得られた色調を変化させ又は色調を光沢に富むものにするために、一又は複数のカップラーをさらに含有してもよい。本発明の染色用組成物に使用可能なカップラーは、酸化染色において従来から使用されているカップラーから選択することができ、このようなものとしては、特にメタ・フェニレンジアミン類、メタ・アミノフェノール類、メタ・ジフェノール類及び複素環カップラー類を挙げることができる。カップラーが存在する場合、それらは染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約0.0001~10重量%、さらに好ましくは0.005~5重量%である。

【0044】また、本発明の染色用組成物は、毛髪の染色用組成物に常套的に使用されている種々のアジュバント、例えば酸化防止剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、バッファー、分散剤、界面活性剤、皮膜形成剤、セラミド類、防腐剤、遮蔽剤及び不透明化剤をさらに含有してもよい。

【0045】 言うまでもなく、当業者であれば、本発明 50

の染色用組成物に固有の有利な特性が、考えられる添加 により悪影響を全く受けないか、実質的には受けないよ うに、留意して任意の補足的な化合物を選択するであろ う。

【0046】本発明の染色用組成物は、種々の形態、例えば液体、シャンプー、クリーム又はゲルの形態、又はケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色するのに適した任意の他の形態とすることができる。それは、特定の増粘ポリマーを含有する組成物と、カチオン性直接染料(類)を含有する、微粉状であってもよい組成物とを、使用時に混合することにより得ることができる。

【0047】本発明のカチオン性直接染料(i)と増粘ポリマー(ii)の組合せが、酸化染色を意図した組成物に使用される場合(この場合は、必要に応じて一又は複数のカップラーの存在下で一又は複数の酸化ベースが使用される)、又は艶出し直接染色を意図した組成物に使用される場合、本発明の染色用組成物は、例えば過酸化水素、過酸化尿素、臭素酸のアルカリ金属塩類、過塩類、例えば過よう酸塩及び過硫酸塩、及び酵素、例えばペルオキシダーゼ、ラクターゼ及び2電子オキシドレダクターゼから選択される少なくとも1つの酸化剤をさらに含有してもよい。過酸化水素又は酵素の使用が特に好ましい。

【0048】また、本発明の他の主題は、上述した染色 用組成物を使用する、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒト のケラチン繊維の染色方法にある。

【0049】本発明に係る染色方法の第一の変形例は、上述の少なくとも1つの染色用組成物を、所望の色調が発色するのに十分な時間、繊維に塗布し、ついで繊維をすすぎ、場合によってはシャンプーで洗浄し、再度すすいで乾燥させるものである。ケラチン繊維の発色に必要な時間は一般的には3~60分、特に5~40分である。

【0050】本発明に係る染色方法の第2の変形例は、 上述した少なくとも1つの染色用組成物を、所望の色調 が発色するのに十分な時間、繊維に塗布し、最終的にす すがないものである。

【0051】この染色方法の特定の実施態様において、本発明の染色用組成物が少なくとも1つの酸化ベースと少なくとも1つの酸化剤を含有する場合、該染色方法は、一方では、上述した少なくとも1つのカチオン性直接染料(i)と少なくとも1つの酸化ベースを染色に適した媒体中に含有する組成物(A1)を、他方では、染色に適した媒体中に少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B1)を、別々に保管し、使用時にそれらを混合することからなる第1工程を含み、ついで該混合物をケラチン繊維に適用するもので、上述した増粘ポリマー(ii)は組成物(A1)又は組成物(B1)に含有されている。

【0052】この染色方法の他の特定の実施態様において、本発明の染色用組成物が少なくとも1つの酸化剤を

含有する場合、該染色方法は、一方では、上述した少なくとも1つのカチオン性直接染料(i)を染色に適した媒体中に含有する組成物(A2)を、他方では、染色に適した媒体中に少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B2)を、別々に保管し、使用時にそれらを混合することからなる第1工程を含み、ついで該混合物をケラチン繊維に適用するもので、上述した増粘ポリマー(ii)は組成物(A2)又は組成物(B2)に含有されている。

【0053】本発明の他の主題は、多区画染色具又は染色「キット」又は任意の他の多区画包装システムにあり、その第1の区画部は上述した組成物(A1)又は(A2)を含み、第2の区画部は上述した組成物(B1)又は

(B2)を含む。これらの染色具は、毛髪に所望の混合物を塗布する手段を具備せしめたものであってよく、このようなものとしては、例えば、本出願人の仏国特許第2586913号に記載されているものを挙げることができる。

[0054]

【表1】

【実施例】次に、本発明の実施例を例証するが、これらは、本発明の範囲を限定するものではない。 実施例1ないし3:以下の表に示す3つの直接染色用組成物を調製した:(全ての含有量はグラムで表した)

	実施例1	実施例2	実施例3
式([1]のカチオン性直接染料	0.2		
式(114)のカチオン性直接染料		0.2	
式(IV27)のカチオン性直接染料			0.1
アクソ社からダプラール T212 の名称で 販売されているオキシエチレン化(66EO) 及びオキシプロピレン化(14PO)された C ₁₆ -C ₁₈ アルコールのジウレタン(HMD)	1.0AM*		
アライド・コロイツ社からサルケア SC90 の名称で 30 重量%エマルションとして販 売されているメタクリル酸/アクリル酸エチ ル/ステアレス 10 アリルエーテルの架橋 したターポリマー		1.0AM*	
グッドリッチ社からペムレン TR1 の名称で 販売されているアクリル酸/C ₁₀ -C ₃₀ アク リル酸アルキルの架橋したコポリマー		• .	1.0AM
エタノール	10 .	10	10
2-アミノ・2-メチル-1-プロパノール	pH9に する量	pH9に する量	pH9に する量
脱塩水	全体を 100 にする量	全体を 100 にする量	全体を 10 にする量

AM*は活性物質を示す

【0055】上述した各々の組成物を、白髪を90%含有するナチュラルなグレイの髪の束に30分間適用した。ついで、髪の束をすすぎ、通常のシャンプーを用いて洗髪を行い、ついで乾燥した。髪は次の表に示す色調に染色された:

【表2】

実施例	得られた色調
1	光沢のある赤色
2	光沢のあるオレンジ色
3	光沢のある紫色